

特開平6-116585

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 C 3/04		2115-4H		
C 0 7 C 69/587		8018-4H		
C 1 1 B 3/02		2115-4H		
	7/00	2115-4H		
// C 1 2 P 7/62		9282-4B		

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-271781	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成4年(1992)10月9日	(72)発明者	荒井 誠 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63光雲寮
		(72)発明者	福田 秀樹 兵庫県神戸市垂水区下畑町字唐ヶ谷1778-35
		(74)代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 油脂の精製方法

(57)【要約】

【目的】 操作が簡単で効率的な、DHAを多量に含有する油脂を得る方法を提供する。

【構成】 ドコサヘキサエン酸を含有する油脂をリパーゼを触媒として低級アルコールと反応させることを特徴とするドコサヘキサエン酸(またはエステル)の濃縮分離方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドコサヘキサエン酸を含有する油脂をリパーゼを触媒として低級アルコールと反応させることを特徴とするドコサヘキサエン酸またはそのエステルの濃縮分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ドコサヘキサエン酸(DHA)を含有する油脂をリパーゼを触媒として低級アルコールと反応させることにより、ドコサヘキサエン酸またはそのエステルを濃縮分離する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 ドコサヘキサエン酸は通常、海産魚の魚油中に含有されており、近年の研究の進展により、学習機能向上作用、制ガン作用やコレステロール低下作用など種々の生理活性機能があることが判明してきており、とくに注目されている。

【0003】 このようなDHAのような高度不飽和脂肪酸を濃縮分離する方法に関しては、尿素付加法や銀複合法(いずれも英国特許第1240513号)などが知られており、その他に分子蒸留法、低温溶剤分別結晶化法、液液分配法、超臨界ガス抽出法、逆相クロマトグラフィー法などがある。しかし、これらの方法をDHAを含む油脂からDHAを高純度に濃縮分離することに適用したばかり、いずれのばあいもコスト面、純度、品質の安定性などの問題点があり、工業的規模で実施するのは困難である。

【0004】 一方、リパーゼのDHAに対する基質特異性を利用してDHAを濃縮分離する方法は一般的によく知られている。すなわち、DHAを含有する油脂を水と加水分解反応させる(特開昭58-165796号)か、あるいは脂肪酸(エステル)とエステル交換反応させることによりDHA以外の脂肪酸をより多くグリセリドから遊離させ、その後、DHA高含有グリセリドを分離して得ることによりDHAを濃縮分離する方法である。

【0005】 しかし、これらの方法は反応速度が非常に遅いという欠点があり、また反応の効率もさほど良くないので得られたグリセリド中に含まれるDHA含量はさほど高くない。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる実情に鑑み、DHAを含む油脂から純度の高いDHAを簡単に得るべく鋭意研究を重ねた結果、酵素リパーゼを触媒として用いてDHAを含む油脂を低級アルコールと反応(アルコールシス)させれば、反応速度が大きくなり効率良くDHAが濃縮できることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】 すなわち、本発明はドコサヘキサエン酸を

含有する油脂をリパーゼを触媒として低級アルコールと反応させることを特徴とするドコサヘキサエン酸またはそのエステルの濃縮分離方法に関する。

【0008】

【実施例】 より具体的には、本発明は油脂中のDHA以外の脂肪酸をリパーゼを用いて低級アルコールと選択的に反応させ、DHA以外の脂肪酸エステルをより多くグリセリドから遊離させる。ついで得られた生成物からDHA高含有グリセリドを分取することを特徴とする。

【0009】 本発明に用いられるDHAを含有する油脂としてはイワシ油、サバ油、サンマ油、マグロ油、カツオ油などの魚油や海藻や植物プランクトンなどに含まれる油脂があげられる。

【0010】 本発明において用いられるリパーゼは、DHAに対する基質特異性を有する、動植物または微生物起源のリパーゼであり、たとえばキャンディダ(Candida)属、リゾプス(Rhizopus)属、アスペルギルス(Aspergillus)属、ムコール(Mucor)属起源のもの、あるいはブタ肝臓リパーゼなどがある。これらの酵素の使用量は、通常、油脂1g当たり10~3000ユニット、好ましくは20~500ユニットである。

【0011】 低級アルコールとは炭素数1~10の脂肪族アルコールで、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどであり、とりわけ好ましいのはエタノール、ブタノールなどである。アルコールの添加量は、通常、油脂に対して5~500%(重量%、以下同様)である。このばあい、アルコールの添加量が500%をこえるとアルコールは酵素反応にとって阻害物質となるので反応速度が遅くなり不利である。また、添加量が5%より少ないばあいは反応速度は速くなるが、原料油脂の一部しか反応しなくなるので生成したグリセリド中のDHA含量は高くない。好ましい添加量の範囲は10~100%である。

【0012】 油脂とアルコールとの反応は通常の酵素反応の条件とほぼ同じ温度(20℃~60℃)で行なうことができる。20℃未満では反応速度が遅く、60℃を超えると酵素が失活する。とくに好ましい操作温度範囲は30~50℃である。この反応は、大気下でも行なうことができるが脂肪酸の劣化を防ぐために不活性ガス下、たとえば窒素ガス、炭酸ガスの雰囲気下で行なってもよい。

【0013】 また、反応に際してはヘキサン、石油エーテルなどの不活性溶剤を油脂と共存させておくのがよく、その使用量は油脂に対して2000%(重量%、以下同様)以下、望ましくは300%以下である。

【0014】 このようにして、1~240時間アルコールシス反応を行なわしめる。好ましくは3~150時間の反応時間で行なう。

【0015】 反応生成物よりDHA高含有グリセリドを分取するにはクロマトグラフィー法、分子蒸留法など公

知の方法を利用できる。分取したDHA高含有グリセリドはさらにアルカリ金属水酸化物や酵素などを触媒として脂肪酸または脂肪酸エステルにすることができる。

【0016】以下、本発明を実施例にもとづいて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、表中の脂肪酸エステルの組成は重量%を表わす。

【0017】実施例1

20gの魚油（表1に脂肪酸組成を示す）に、ノボ インダストリ社；デンマーク（NOVO Industri A/S;Denmark）

製のリパーゼ（商品名：リボザイム（Lipozyme）IM60、96BIU/g）5g、ヘキサン50ml、エタノール20mlを加え、30℃で120hr 攪拌しながら反応させた。反応後、生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィーによりDHA高含有グリセリドを4.5g分取した。このグリセリドをさらに0.25N-NaOHエタノール溶液でエチルエステル化した。この脂肪酸エチルエステル混合物の組成を表2に示す。

【0018】

【表1】

表 1

C _{14:0}	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{20:5}	C _{22:6} (DHA)	その他
7.6	17.2	8.1	14.1	1.2	14.2	10.2	27.4

【0019】

【表2】

表 2

エタノール量 (g)	収 量 (g)	脂 肪 酸 エ ス テ ル 組 成 (%)						
		C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:1	C 18:2	C 20:5	C 22:6 (DHA) その他
5	3.8	2.0	6.9	2.4	3.5	0.1	0.1	79.3
10	4.2	1.9	5.2	1.2	4.0	0.1	12.6	65.6
20	4.5	3.5	8.8	2.8	3.3	0.3	13.1	56.2
40	7.2	9.1	16.3	6.2	5.9	0.6	13.0	36.2
								12.7

【0020】また、表には反応基質となるエタノールの量を種々変えて同様に行なった結果も示した。

【0021】表から明らかなように、リパーゼを用いてDHAを含む油脂をエタノールと反応させることにより、DHAエステルの純度が向上することがわかる。

【0022】比較例1

反応基質として20gのエタノールを用いる本発明の方法と比較するため、エタノールの代りに20gの水を用いた加水分解反応、および別に尿素付加法（魚油：尿素：エ

タノール＝1：1：5の比率で50℃で常法に従い攪拌）を3回用いることにより魚油から調製したDHA高含有脂肪酸エチルエステル混合物（DHA含有率17%）20gを用いたエステル交換反応を実施例1と同様に行なったときの結果を表3に示す。表中において、反応基質の脂肪酸エステルは上述の尿素付加法により調製した脂肪酸エステル混合物を表わし、結果の脂肪酸エステル組成は反応生成物から分取したDHA高含有グリセリドを0.25N-NaOHエタノールによりエチルエステル化した脂肪酸エステルの組成をそれぞれ表わす。

【0023】

【表3】

表 3

反応基質	収 量 (g)	脂 肪 酸 エ ス テ ル 組 成 (%)						
		C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:1	C 18:2	C 20:5	C 22:6 (DHA) その他
エタノール	4.5	3.5	8.8	2.8	3.3	0.3	13.1	56.2
水 (比較例)	14.9	6.4	9.9	7.3	16.6	2.0	21.0	15.7
脂肪酸エステル (比較例)	20.8	8.0	12.5	8.6	13.3	1.7	15.1	24.6
								12.0
								21.1
								16.2

【0024】従来の方法である加水分解反応やエステル交換反応ではDHAの含有量はさほど向上しなかった。

【0025】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば従来の方法に比べ操作が簡単であり、効率的にDHAを多量に含有する油脂を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵

C 1 2 P 7/64

識別記号

庁内整理番号

9282-4B

F I

技術表示箇所